

DIELECTRIC CERAMIC COMPOSITION POWDER AND MULTILAYERED CERAMIC CAPACITOR USING SAME

Publication number: JP6318404

Publication date: 1994-11-15

Inventor: SANO HARUNOBU; HAMACHI YUKIO

Applicant: MURATA MANUFACTURING CO

Classification:

- international: **C04B35/46; H01B3/00; H01B3/12; H01G4/12; C04B35/46; H01B3/00; H01B3/12; H01G4/12; (IPC1-7): H01B3/12; C04B35/46; H01G4/12**

- European:

Application number: JP19930131399 19930507

Priority number(s): JP19930131399 19930507

Report a data error here

Abstract of JP6318404

PURPOSE: To provide dielectric ceramic composition powder capable of obtaining a large dielectric constant and a multilayered ceramic capacitor at a low cost having high reliability, a small size, and a large capacitance and made of this powder by using perovskite type oxide powder expressed by a specific formula.

CONSTITUTION: At least one or more kinds of perovskite type oxide powders are used as main components, which include 0.03wt.% or less of alkaline metal oxide as impurity, are expressed by a formula ABO_3 , and are produced by utilizing a hydrothermal reaction, thus obtaining dielectric ceramic composition powder which satisfies a formula $\{(Ba_{1-x}Ca_x)O\}_m(Ti_{1-o-p}Zr_oNb_p)O_{2+p/2}$, wherein $0 \leq (x) \leq 0.20$, $0 < (o) \leq 0.25$, $0 \leq (p) \leq 0.015$, and $1 \leq (m) \leq 1.03$. An A group element is selected from Ba and Ca, and a B group element is selected from Ti, Zr and Nb. As auxiliary components 0.02-2.0 mols of at least one or more kinds of oxides of Mn, Fe, Cr, Co and Ni are added to be included into 100 mols of the main components, where a specific surface is set to $8.0m^2/g$ or less.

~~~~~  
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-318404

(43)公開日 平成6年(1994)11月15日

| (51)Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号    | 庁内整理番号  | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|---------|---------|-----|--------|
| H 0 1 B 3/12             | 3 1 3 H | 9059-5G |     |        |
| C 0 4 B 35/46            |         | D       |     |        |
| H 0 1 G 4/12             | 3 5 8   |         |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平5-131399

(22)出願日 平成5年(1993)5月7日

(71)出願人 000006231

株式会社村田製作所  
京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72)発明者 佐 野 晴 信

京都府長岡京市天神2丁目26番10号 株式  
会社村田製作所内

(72)発明者 浜 地 幸 生

京都府長岡京市天神2丁目26番10号 株式  
会社村田製作所内

(74)代理人 弁理士 岡田 全啓

(54)【発明の名称】 誘電体磁器組成物粉末およびそれを用いた積層セラミックコンデンサ

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 大きな誘電率が得られる誘電体磁器組成物粉末および低コストで信頼性の高い小型大容量の積層セラミックコンデンサを提供する。

【構成】 不純物として含まれるアルカリ金属酸化物が0.03重量%以下、ハロゲンが0.03重量%以下の一般式 $ABO_3$ で表されるペロブスカイト型酸化物粉末(A群元素はBaまたはCaであり、B群元素はTi, ZrまたはNbである。)を少なくとも1種類以上用いて得られ、次の一般式、 $\{(Ba_{1-x}Ca_x)O\}_m(Ti_{1-o-p}Zr_oNb_p)O_{2+p/2}$ で表され、x, o, pおよびmが、 $0 \leq x \leq 0.20$ 、 $0 < o \leq 0.25$ 、 $0 \leq p \leq 0.015$ 、 $1.000 \leq m \leq 1.03$ の関係を満足する主成分100モルに対して、副成分として、Mn, Fe, Cr, CoおよびNiの各酸化物を $MnO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $CoO$ および $NiO$ と表したとき、少なくとも一種類以上を0.02~2.0モル添加含有し、比表面積が $8.0m^2/g$ 以下である、誘電体磁器組成物粉末である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水熱反応を利用して製造した、不純物として含まれるアルカリ金属酸化物の含有量が0.03重量%以下、ハロゲンの含有量が0.03重量%以下の一般式  $ABO_3$  で表されるペロブスカイト型酸化物粉末

(ただし、A群元素はBaまたはCaであり、B群元素はTi、ZrまたはNbである。)を少なくとも1種類以上用いて得られ、次の一般式

$$\{ (Ba_{1-x}Ca_x)O \}_m (Ti_{1-o-p}Zr_oNb_p)O_{2+p/2}$$

で表され、x、o、pおよびmが、

$$0 \leq x \leq 0.20$$

$$0 < o \leq 0.25$$

$$0 \leq p \leq 0.015$$

$$1.000 \leq m \leq 1.03$$

の関係を満足する主成分100モルに対して、副成分として、Mn、Fe、Cr、CoおよびNiの各酸化物を  $MnO_2$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $Cr_2O_3$ 、CoOおよびNiOと表したとき、各酸化物の少なくとも一種類以上を0.02~2.0モル添加含有し、比表面積が  $8.0 \text{ m}^2/\text{g}$  以下である、誘電体磁器組成物粉末。

【請求項2】 複数の内部電極を介在させて積層された誘電体磁器焼結体、および前記誘電体磁器焼結体内の内部電極に電気的に接続されるように設けられた外部電極を含む積層セラミックコンデンサにおいて、前記内部電極がNiおよびNi合金のうちの1種類からなり、前記誘電体磁器焼結体が請求項1の誘電体磁器組成物粉末を用いて形成されたことを特徴とする、積層セラミックコンデンサ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は誘電体磁器組成物およびそれを用いた積層セラミックコンデンサに関し、特にたとえばNiあるいはNi合金からなる内部電極を含む積層セラミックコンデンサに用いられる誘電体磁器組成物粉末およびそれを用いた積層セラミックコンデンサに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 一般的に積層セラミックコンデンサの製造工程では、まず、その表面に内部電極となる電極材料を塗布したシート状の誘電体材料が準備される。誘電体材料としては、たとえば  $BaTiO_3$  を主成分とする材料などが用いられる。この電極材料を塗布したシート状の誘電体材料を積層して熱圧着し、一体化したものを自然雰囲気中において  $1250 \sim 1350^\circ\text{C}$  で焼成することで、内部電極を有する誘電体磁器が得られる。そして、この誘電体磁器の端面に、内部電極と導通する外部電極を焼き付けて、積層セラミックコンデンサが得られる。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 このような積層セラミックコンデンサに用いられる内部電極の材料としては、次のような条件を満たす必要がある。

【0004】 (a) 誘電体磁器と内部電極とが同時に焼成されるので、誘電体磁器が焼成される温度以上の融点を有すること。

【0005】 (b) 酸化性の高温雰囲気中においても酸化されず、しかも誘電体と反応しないこと。

【0006】 このような条件を満足する電極材料としては、白金、金、パラジウムあるいはこれらの合金などのような貴金属が用いられていた。

【0007】 しかしながら、これらの電極材料は優れた特性を有する反面、高価であった。そのため、積層セラミックコンデンサに占める電極材料費の割合は30~70%にも達し、製造コストを上昇させる最大の要因となっていた。

【0008】 貴金属以外に高融点をもつものとしてNi、Fe、Co、W、Moなどの卑金属があるが、これらの卑金属は高温の酸化性雰囲気中では容易に酸化されてしまい、電極としての役目を果たさなくなってしまう。そのため、これらの卑金属を積層セラミックコンデンサの内部電極として使用するためには、誘電体磁器とともに中性または還元性雰囲気中で焼成する必要がある。しかしながら、従来の誘電体磁器材料では、このような還元性雰囲気中で焼成すると著しく還元されてしまい、半導体化してしまうという欠点があった。

【0009】 このような欠点を克服するために、たとえば特公昭57-42588号公報に示されるように、チタン酸バリウム固溶体において、バリウムサイト/チタンサイトの比を化学量論比より過剰にした誘電体材料が知られている。

【0010】 こうした誘電体材料を使用することによって、還元性雰囲気中で焼成しても半導体化しない誘電体磁器を得ることができ、内部電極としてNiなどの卑金属を使用した積層セラミックコンデンサの製造が可能となった。

【0011】 しかし、内部電極として、Niなどの卑金属を使用した積層セラミックコンデンサは、自然雰囲気中で焼成される白金、金、パラジウムあるいは銀-パラジウム合金などのような貴金属を内部電極とする積層セラミックコンデンサと比較して、高温負荷、湿中負荷時の絶縁抵抗の寿命が短く、信頼性が低いという問題点を有していた。

【0012】 一方、近年のエレクトロニクスの発展に伴い電子部品の小型化が急速に進行し、積層セラミックコンデンサも小型化の傾向が顕著になってきた。また、積層セラミックコンデンサを小型化する方法としては、一般的に大きな誘電率を有する材料を用いるか、誘電体層を薄膜化することが知られている。しかし、大きな誘電率を有する材料は結晶粒が大きく、 $15 \mu\text{m}$  以下のよう

な薄膜になると、1つの層中に存在する結晶粒の数が減少し、著しく信頼性が低下してしまう。

【0013】それゆえに、この発明の主たる目的は、還元性雰囲気中で焼成しても半導体化せず、しかも結晶粒径が小さいにもかかわらず、大きな誘電率が得られる誘電体磁器組成物粉末および低コストで信頼性の高い小型大容量の積層セラミックコンデンサを提供することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】第1の発明は、水熱反応を利用して製造した、不純物として含まれるアルカリ金属酸化物の含有量が0.03重量%以下、ハロゲンの含有量が0.03重量%以下の一般式 $ABO_3$ で表されるペロプスカイト型酸化物粉末（ただし、A群元素はBaまたはCaであり、B群元素はTi、ZrまたはNbである。）を少なくとも1種類以上用いて得られ、次の一般式、 $\{(Ba_{1-x}Ca_x)O\}_m(Ti_{1-o-p}Zr_oNb_p)O_{2+p/2}$ で表され、 $x, o, p$ および $m$ が、 $0 \leq x \leq 0.20$ 、 $0 < o \leq 0.25$ 、 $0 \leq p \leq 0.015$ 、 $1.000 \leq m \leq 1.03$ の関係を満足する主成分100モルに対して、副成分として、Mn、Fe、Cr、CoおよびNiの各酸化物を $MnO_2$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $CoO$ および $NiO$ と表したとき、各酸化物の少なくとも一種類以上を0.02~2.0モル添加含有し、比表面積が $8.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である、誘電体磁器組成物粉末である。

【0015】第2の発明は、複数の内部電極を介在させて積層された誘電体磁器焼結体と、誘電体磁器焼結体内の内部電極に電気的に接続されるように設けられた外部電極とを含む積層セラミックコンデンサにおいて、内部電極がNiおよびNi合金のうちの1種類からなり、誘電体磁器焼結体が前記誘電体磁器組成物粉末を用いて形成された、積層セラミックコンデンサである。

【0016】

【作用】積層セラミックコンデンサの原料粉末としては、一般式 $ABO_3$ で表されるペロプスカイト型の酸化物が良く用いられている。このペロプスカイト型の酸化物の製造方法としては、従来A群元素（ $A = Ba, Ca$ ）の炭酸塩とB群元素（ $B = Ti, Zr, Nb$ ）の酸化物との混合物を $1000^\circ\text{C}$ 以上で仮焼し、そののち粉砕して、原料粉末を得ている。磁器焼結体の結晶粒径を小さくするために、これらの原料粉末の微細化が要望されているが、従来の製造方法では、仮焼時に焼結が進み、粗大粒子を多量に含むので、微細で均一な粒度を有する粉末を得ることは困難であった。この問題点を解決するための試みとして、共沈法、アルコキッド法、加水分解法、水熱合成法などによる原料粉末の合成が行われている。この中でも、水熱反応によって合成された粉末は、粒子が微細であるだけでなく、組成が均一であり、従来の製造方法によって製造された原料粉末を用い

た誘電体磁器焼結体と比較して、結晶粒径が小さく、大きな誘電率が得られるということが知られている。ただし、水熱反応によって合成された粉末は、粒子が微細であるために、比表面積が大きい。

【0017】一方、水熱反応によって合成されたペロプスカイト型の酸化物粉末では、出発原料として、塩化物が用いられることが多い。また、結晶化を促進するために、鉱化剤として、 $NaOH$ 、 $KOH$ などの各種のアルカリ金属溶液を用いるのが一般的であった。そのため、 $Na_2O$ 、 $K_2O$ などのアルカリ金属酸化物とClなどのハロゲンが不純物として取り込まれてしまう。

【0018】比表面積の大きい誘電体磁器組成物粉末を用いて、積層セラミックコンデンサを作製すると、バインダとの混合時に、バインダとの分散状態が悪くなる。そのため、グリーンシートにピンホールができて、焼成後にポアが多く発生したり、グリーンシートの密度が低下して、焼成時の収縮率が大きくなり、デラミネーションが発生するなど不良の原因となっていた。

【0019】また、本発明者らは、NiまたはNi合金からなる内部電極を有する積層セラミックコンデンサの誘電体磁器焼結体の原料粉末として、水熱合成法で合成されるペロプスカイト型の酸化物粉末を用いる場合に、不純物として存在する $Na_2O$ 、 $K_2O$ などのアルカリ金属酸化物およびClなどのハロゲンの含有量が、誘電体磁器の高温負荷、湿中負荷時の絶縁抵抗の寿命に大きく影響することを見いだした。

【0020】すなわち、この発明にかかる誘電体磁器組成物粉末は、還元性雰囲気中においても、その特性を劣化させることなく焼成することができ、内部電極として、卑金属であるNiまたはNi合金を用いたポアやデラミネーションのない高信頼性の積層セラミックコンデンサを得ることができる。

【0021】また、この発明にかかる誘電体磁器組成物粉末は、水熱反応によって合成された原料粉末を用いていることから、結晶粒径が小さくて、大きな誘電率が得られる。そのため、1つの誘電体層中に存在する結晶粒の数を増やすことができ、誘電体層の厚みを薄くしても、信頼性の低下を防ぐことができるので、大きな容量を有する積層セラミックコンデンサを得ることができる。

【0022】

【発明の効果】この発明によれば、還元性雰囲気中で焼成しても還元されず、高温負荷、湿中負荷時に絶縁抵抗が劣化しない誘電体磁器組成物粉末を得ることができる。したがって、この誘電体磁器組成物粉末を用いることによって、電極材料として卑金属を用いても、高信頼性の積層セラミックコンデンサを得ることができる。さらに、この誘電体磁器組成物粉末は比較的低温で焼成可能であるため、積層セラミックコンデンサのコストダウンを図ることができる。

【0023】また、この誘電体磁器組成物を用いた積層セラミックコンデンサでは、高誘電率であるにもかかわらず、結晶粒径が小さい。したがって、誘電体層を薄膜化しても、従来の積層セラミックコンデンサのように層中に存在する結晶粒の量が少なくなる。このため、信頼性が高く、しかも小型で大容量の積層セラミックコンデンサを得ることができる。

【0024】この発明の上述の目的、その他の目的、特徴および利点は、以下の実施例の詳細な説明から一層明らかとなる。

【0025】

【実施例】まず、チタンイソプロポキシド ( $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ) とジルコニウムイソブトキシド ( $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ) とニオブイソブトキシド ( $\text{Nb}(\text{OC}_4\text{H}_9)_5$ ) を総量で0.1モルになるように適量秤量し、約300mlのイソプロピルアルコール (IPA)

に溶解させた溶液を数種類用意した。これらの溶液を十分に攪拌したのち、それぞれに0.2モル～0.6モルのNaOHを含有する水溶液120ccを加えて加水分解させた。

【0026】次に、これらの加水分解させた溶液それぞれに  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  とを総量で0.1モルとなるように  $\text{N}_2$  ガスを吹き込みながら添加、混合し、混合溶液を得た。そののち、これらの混合溶液を、それぞれ500mlのオートクレーブに入れ、200℃で6時間～10時間水熱処理した。そののち、冷却して得られたスラリーをろ別して、通常の方法によって、洗浄、ろ過を数回繰り返し行ったのち、110℃で乾燥することによって、表1に示す8種類のペロブスカイト型の酸化物粉末を得た。

【0027】

【表1】

\*印はこの発明の範囲外

| ペロブスカイト<br>酸化物の種類 | ペロブスカイト酸化物<br>の組成式                                      | 不純物量 (重量%) |       |
|-------------------|---------------------------------------------------------|------------|-------|
|                   |                                                         | Na量        | Cl量   |
| A                 | $\text{BaTiO}_3$                                        | 0.008      | 0.002 |
| B                 | $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})\text{O}_3$   | 0.01       | 0.007 |
| C                 | $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})\text{TiO}_3$        | 0.009      | 0.015 |
| D                 | $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})\text{TiO}_3$        | 0.03       | 0.008 |
| E                 | $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})\text{TiO}_3$        | 0.01       | 0.03  |
| * F               | $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})\text{TiO}_3$        | 0.1        | 0.01  |
| * G               | $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})\text{TiO}_3$        | 0.02       | 0.07  |
| H                 | $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.99}\text{Nb}_{0.01})\text{O}_3$ | 0.012      | 0.01  |

【0028】次いで、上記8種類のペロブスカイト型酸化物と、純度99.8%以上の  $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{NiO}$  とを準備した。これらの原料を  $\{(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}\}_m(\text{Ti}_{1-o-p}\text{Zr}_o\text{Nb}_p)\text{O}_{2+p/2}$  の組成式で表され、 $x$ 、 $o$ 、 $p$ 、 $m$  が表2に示す割合となるように配合して、配

合原料を得た。この配合原料をボールミルで湿式混合し、粉碎したのち乾燥し、空気中において1000℃～1180℃で2時間仮焼して仮焼物を得た。この仮焼物を乾式粉碎機によって粉碎し、表2に示す比表面積の原料粉末を得た。

【0029】

【表2】

\*印はこの発明の範囲外

| 試<br>番 | 材<br>号 | 酸化物<br>の種類 | $\{(Ba_{1-x}Ca_x)O\}_n (Ti_{1-u-p}Zr_uNb_p)_{2+p/2}$ |       |      |        | 添 加 物 (モル)       |                                |                                |     |     | 比表<br>面積<br>( $m^2/g$ ) |
|--------|--------|------------|------------------------------------------------------|-------|------|--------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|-----|-------------------------|
|        |        |            | x                                                    | m     | o    | p      | MnO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CoO | NiO |                         |
| * 1    | C      | C          | 0.12                                                 | 1.005 | 0    | 0.0100 | 0.5              | —                              | —                              | —   | —   | 3.2                     |
| * 2    | B      | B          | 0.05                                                 | 0.995 | 0.13 | 0.0120 | 0.5              | —                              | —                              | —   | —   | 4.0                     |
| * 3    | B      | B          | 0.05                                                 | 1.010 | 0.13 | 0.0120 | —                | —                              | —                              | —   | —   | 3.0                     |
| 4      | C      | C          | 0.03                                                 | 1.010 | 0.15 | 0.0075 | 0.3              | —                              | —                              | 0.1 | 0.1 | 2.9                     |
| 5      | B      | B          | 0.02                                                 | 1.030 | 0.14 | 0.0100 | 0.3              | —                              | —                              | —   | —   | 8.0                     |
| 6      | B      | B          | 0.12                                                 | 1.010 | 0.13 | 0.0050 | 0.5              | —                              | —                              | —   | —   | 3.1                     |
| 7      | A      | A          | 0                                                    | 1.010 | 0.18 | 0.0050 | 0.5              | —                              | —                              | —   | 0.1 | 4.0                     |
| 8      | B      | B          | 0.05                                                 | 1.010 | 0.20 | 0      | 0.5              | —                              | —                              | —   | —   | 3.2                     |
| 9      | H      | H          | 0.20                                                 | 1.010 | 0.01 | 0.0150 | 1.0              | 0.1                            | 0.2                            | 0.4 | 0.3 | 5.1                     |
| 10     | C      | C          | 0.03                                                 | 1.000 | 0.25 | 0      | 0.3              | —                              | —                              | —   | 0.4 | 3.3                     |
| 11     | D      | D          | 0.05                                                 | 1.010 | 0.13 | 0.0120 | 0.4              | 0.1                            | —                              | —   | 0.1 | 3.4                     |
| 12     | E      | E          | 0.05                                                 | 1.010 | 0.14 | 0.0100 | 0.5              | —                              | —                              | —   | —   | 3.0                     |
| * 13   | C      | C          | 0.25                                                 | 1.010 | 0.15 | 0.0100 | 0.5              | —                              | —                              | —   | —   | 3.2                     |
| * 14   | C      | C          | 0.10                                                 | 1.010 | 0.30 | 0.0100 | 0.5              | —                              | —                              | —   | —   | 3.3                     |
| * 15   | C      | C          | 0.05                                                 | 1.010 | 0.12 | 0.0200 | 0.5              | —                              | —                              | —   | —   | 3.1                     |
| * 16   | C      | C          | 0.05                                                 | 1.040 | 0.13 | 0.0120 | 0.5              | —                              | —                              | —   | —   | 4.9                     |
| * 17   | F      | F          | 0.03                                                 | 1.010 | 0.15 | 0.0075 | 0.5              | —                              | —                              | —   | —   | 3.2                     |
| * 18   | G      | G          | 0.03                                                 | 1.010 | 0.15 | 0.0075 | 0.5              | —                              | —                              | —   | —   | 3.3                     |
| * 19   | C      | C          | 0.03                                                 | 1.010 | 0.15 | 0.0075 | 0.5              | —                              | —                              | —   | —   | 12                      |
| * 20   | C      | C          | 0.03                                                 | 1.010 | 0.15 | 0.0075 | 3.0              | —                              | —                              | —   | —   | 3.2                     |

【0030】この原料粉末にポリビニルブチラル系バインダおよびエタノールなどの有機溶剤を加えて、ボールミルによって湿式混合し、セラミックスラリーを調整した。そののち、セラミックスラリーをドクターブレード法によってシート成形し、厚み26 $\mu$ mの矩形のグリーンシートを得た。次に、このセラミックグリーンシート上に、Niを主体とする導電ペーストを印刷し、内部電極を構成するための導電ペースト層を形成した。導電ペースト層が形成されたセラミックグリーンシートを、導電ペーストの引き出されている側が互い違いとなるように

複数枚積層し、積層体を得た。得られた積層体をN<sub>2</sub>雰囲気中において350℃の温度に加熱し、バインダを燃焼させたのち、酸素分圧が10<sup>-9</sup>~10<sup>-12</sup> MPaのH<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-空気ガスからなる還元性雰囲気中において表3に示す温度で2時間焼成し、セラミック焼結体を得た。得られたセラミック焼結体の表面を、走査型電子顕微鏡で倍率1500倍で観察し、グレインサイズを測定した。

【0031】

【表3】

\* 印はこの発明の範囲外

| 試験番号 | 焼成温度<br>(°C) | 誘電率<br>$\epsilon$ | 誘電損失<br>$\tan \delta$<br>(%) | 容量温度変化率<br>$\Delta C/C_{20}$ (%) |       |       | C R 積<br>( $M\Omega \cdot \mu F$ ) | 直流電圧13V<br>重畳した時の<br>$\Delta C/C$<br>(%) | BDV<br>(V) | 高温負荷<br>試験後の<br>不良数<br>(個) | 湿中負荷<br>試験後の<br>不良数<br>(個) | グレイン<br>サイズ<br>( $\mu m$ ) |
|------|--------------|-------------------|------------------------------|----------------------------------|-------|-------|------------------------------------|------------------------------------------|------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
|      |              |                   |                              | -25 °C                           | 85 °C | 25 °C |                                    |                                          |            |                            |                            |                            |
| * 1  | 1230         | 7800              | 7.9                          | -63                              | -20   | 17000 | 5200                               | -70                                      | 690        | 0                          | 0                          | 1.5                        |
| * 2  | 1200         |                   |                              | 測定不能                             |       |       |                                    |                                          |            |                            |                            | 1.0                        |
| * 3  | 1250         | 18200             | 4.9                          | -70                              | -72   | 11000 | 500                                | -66                                      | 660        | 20                         | 12                         | 1.7                        |
| 4    | 1230         | 19800             | 3.4                          | -57                              | -78   | 27500 | 9200                               | -68                                      | 700        | 0                          | 0                          | 2.0                        |
| 5    | 1250         | 16200             | 3.2                          | -60                              | -78   | 22900 | 8800                               | -60                                      | 670        | 0                          | 0                          | 1.5                        |
| 6    | 1230         | 13700             | 3.4                          | -45                              | -53   | 15800 | 4500                               | -34                                      | 720        | 0                          | 0                          | 1.5                        |
| 7    | 1200         | 17000             | 3.1                          | -62                              | -71   | 20200 | 8500                               | -61                                      | 740        | 0                          | 0                          | 1.5                        |
| 8    | 1230         | 16600             | 2.9                          | -60                              | -72   | 25600 | 9400                               | -57                                      | 710        | 0                          | 0                          | 1.6                        |
| 9    | 1200         | 13500             | 4.0                          | -63                              | -74   | 13700 | 3700                               | -44                                      | 660        | 0                          | 0                          | 2.0                        |
| 10   | 1230         | 14900             | 3.6                          | -55                              | -70   | 14900 | 2000                               | -47                                      | 650        | 0                          | 0                          | 3.0                        |
| 11   | 1230         | 17700             | 3.3                          | -61                              | -73   | 18700 | 4100                               | -61                                      | 680        | 0                          | 0                          | 1.5                        |
| 12   | 1230         | 17100             | 3.1                          | -58                              | -75   | 18300 | 5000                               | -60                                      | 690        | 0                          | 0                          | 1.5                        |
| * 13 | 1230         | 7100              | 1.8                          | -22                              | -58   | 14100 | 2900                               | -24                                      | 650        | 0                          | 0                          | 2.5                        |
| * 14 | 1290         | 6500              | 1.0                          | 15                               | -63   | 14600 | 3300                               | -22                                      | 730        | 0                          | 0                          | 2.5                        |
| * 15 | 1200         |                   |                              | 測定不能                             |       |       |                                    |                                          |            |                            |                            | 1.2                        |
| * 16 |              |                   |                              | 測定不能                             |       |       |                                    |                                          |            |                            |                            | 1.2                        |
| * 17 | 1230         | 18300             | 3.3                          | -54                              | -77   | 20000 | 6500                               | -67                                      | 670        | 55                         | 3                          | 2.0                        |
| * 18 | 1230         | 19200             | 3.6                          | -56                              | -78   | 19500 | 7700                               | -68                                      | 710        | 33                         | 64                         | 2.0                        |
| * 19 | 1200         |                   |                              | デラミネーションのため測定不能                  |       |       |                                    |                                          |            |                            |                            | 1.0                        |
| * 20 | 1230         | 15900             | 7.6                          | -68                              | -73   | 5800  | 700                                | -67                                      | 600        | 8                          | 2                          | 2.0                        |
| 比較例  | 1310         | 12500             | 3.8                          | -57                              | -75   | 12900 | 4300                               | -66                                      | 480        | 0                          | 0                          | 4.0                        |

【0032】焼成後、得られた焼結体の両端面にAgペーストを塗布し、 $N_2$  雰囲気中において600°Cの温度で焼き付け、内部電極と電氣的に接続された外部電極を形成した。このようにして得られた積層セラミックコンデンサの外形寸法は、幅1.6mm、長さ3.2mm、厚さ1.2mmであり、内部電極間に介在する誘電体セラミック層の厚みは15 $\mu m$ である。また、有効誘電体セラミック層の総数は19であり、一層当たりの対向電極の面積は2.1mm<sup>2</sup>である。

【0033】静電容量(C)および誘電損失( $\tan \delta$ )は、自動ブリッジ式測定器を用いて、周波数1kHz、1V<sub>rms</sub>、温度25°Cにて測定し、静電容量から誘電率( $\epsilon$ )を算出した。次に、絶縁抵抗(R)を測定するために、絶縁抵抗計を用い、25Vの直流電圧を2分間印加して、25°C、85°Cでの絶縁抵抗(R)を測定し、静電容量(C)と絶縁抵抗(R)との積、すなわちCR積を求めた。また、温度変化に対する静電容量の変化率を測定した。さらに、直流破壊電圧値(BDV)と

1 kHz, 1 V<sub>rms</sub> の電圧を印加した上に、直流電圧を13 V重畳したときの静電容量の変化率を測定した。なお、温度変化に対する静電容量の変化率については、20℃での静電容量を基準とした-25℃と85℃での変化率( $\Delta C/C_{20}$ )を示した。高温負荷試験としては、各試料を100個ずつ、温度85℃で直流電圧を50 V印加して、1000時間経過後の絶縁抵抗を測定した。また、湿中負荷試験としては、各試料を100個ずつ、湿度95%、温度70℃で直流電圧を25 V印加して、1000時間経過後の絶縁抵抗を測定した。なお、高温負荷試験および湿中負荷試験では、1000時間経過後の絶縁抵抗値(R)と静電容量(C)との積すなわちCR積が50 MΩ・μF以下の試料を不良として、その個数を示した。

【0034】また、試料番号8に対する比較例として、純度99.8%以上のBaCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、MnO<sub>2</sub>を準備し、表2の試料番号8の組成となるように配合して、配合原料を得た。この配合原料をボールミルで湿式混合し、粉碎したのち乾燥し、空气中において1100℃で2時間仮焼して仮焼物を得た。この仮焼物を乾式粉碎機によって粉碎し、比表面積が3.0 m<sup>2</sup>/gの原料粉末を得た。この原料粉末を用いて、上述の方法によって、積層コンデンサを作製した。そして、この比較例についても、上述の各特性を測定した。

【0035】以上の各試験の結果を表3に合わせて示す。

【0036】次に、各組成の限定理由について説明する。

【0037】{(Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)O}<sub>m</sub>(Ti<sub>1-o-p</sub>Zr<sub>o</sub>Nb<sub>p</sub>)O<sub>2+p/2</sub>で表される誘電体磁器組成物粉末において、試料番号1のように、Zr量oが0の場合、誘電率εが11000未満になり、誘電損失tanδが5.0%を超えて好ましくない。一方、試料番号14のように、Zr量oが0.25を超えると、焼結性が低下し、誘電率が低下し好ましくない。

【0038】また、試料番号2のように、{(Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)O}<sub>m</sub>(Ti<sub>1-o-p</sub>Zr<sub>o</sub>Nb<sub>p</sub>)O<sub>2+p/2</sub>のモル比mが1.000未満では、還元性雰囲気中で焼成したときに磁器が還元され、半導体化して絶縁抵抗が低下してしまい好ましくない。一方、試料番号16のように、モル比mが1.03を超えると、焼結性が極端に悪くなり好ましくない。

【0039】試料番号3のように、MnO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CoO、NiOの含有量が0.02モル未満の場合、85℃以上での絶縁抵抗が低下し、高温負荷試験、湿中負荷試験での不良が発生し好ましくない。一方、試料番号20のように、MnO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O

3、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CoO、NiOの含有量が2.0モルを超えても、85℃以上での絶縁抵抗が低下し、高温負荷試験、湿中負荷試験での不良が発生し好ましくない。

【0040】さらに、試料番号13のように、Ca量xが0.20を超えると、焼結性が低下し、誘電率が低下し好ましくない。

【0041】試料番号15のように、Nb量pが0.02を超えると、還元性雰囲気中で焼成したときに磁器が還元され、半導体化して絶縁抵抗が大幅に低下し好ましくない。

【0042】また、試料番号17のように、水熱反応を利用して製造したアルカリ金属の含有量が0.03重量%を超えると、高温負荷試験での不良数が多くなり好ましくない。

【0043】試料番号18のように、水熱反応を利用して製造したハロゲンの含有量が0.03重量%を超えると、高温負荷試験、湿中負荷試験での不良数が多くなり好ましくない。

【0044】さらに、試料番号19のように、比表面積が8.0 m<sup>2</sup>/gを超えると、デラミネーションが発生し好ましくない。

【0045】比較例のように、ペロブスカイト型酸化物粉末を用いずに製造した誘電体磁器組成物粉末では、誘電率および破壊電圧値が低下するとともに、結晶粒径が大きくなり好ましくない。

【0046】それに対して、この発明にかかる積層セラミックコンデンサは、誘電率が13000以上と高く、誘電損失tanδが5.0%以下で、温度に対する静電容量の変化率が、-25℃~85℃の範囲でJIS規格に規定するE特性あるいはF特性規格を満足する誘電体磁器を得ることができる。しかも、この積層セラミックコンデンサでは、25℃、85℃における絶縁抵抗が、静電容量(C)と絶縁抵抗値(R)との積すなわちCR積で表したときに、それぞれ5000 MΩ・μF以上、1000 MΩ・μF以上と高い値を示す。また、高温負荷時および湿中負荷時の絶縁抵抗の寿命が長く、優れた信頼性を示す。さらに、ペロブスカイト型酸化物粉末を用いずに製造した誘電体磁器組成物粉末を用いた従来の積層セラミックコンデンサと比較して、誘電率および破壊電圧値が高く、電圧依存性が小さい。また、この発明にかかる誘電体磁器組成物粉末は、焼成温度も1250℃以下と低温で焼結可能であり、焼結後の粒径についても3 μm以下と小さい。

【0047】なお、この発明にかかる誘電体磁器組成物粉末において、微量のシリカおよび酸化物ガラスのような焼結助材を添加することは、得られる積層セラミックコンデンサの特性を何ら損なうものではない。